

Helsinki 22.11.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20031607

Tekemispäivä
Filing date

06.11.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C08J

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja muovikalvo"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:	Arkadiankatu 6 A	Puhelin:	09 6939 500	Telefax:	09 6939 5328
	P.O.Box 1160	Telephone:	+ 358 9 6939 500	Telefax:	+ 358 9 6939 5328
	FIN-00101 Helsinki, FINLAND				

Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja muovikalvo

Keksinnön tausta

Keksinnön kohteena on menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi, jossa menetelmässä valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisäainetta, venytettävissä oleva aihio, venytetään aihiota niin että muodostuu kalvo, joka käsittää suljettuja huokosia.

Edelleen keksinnön kohteena on huokoinen muovikalvo, joka on valmistettu polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja tähän sekoitettua lisäainetta käsittävästä raaka-aineseoksesta, ja jonka muovikalvon rakenteeseen on järjestetty lukuisia huokosia.

Huukoilla muovikalvoilla on tunnetusti lukuisia käyttösovelluksia pakkausmateriaalina, tiivisteinä, lämpöeristeenä, kosteuseristeenä, ääntä vaimentavana materiaalina, painotuotteiden perusmateriaalina ja niin edelleen. Huukoilla muovikalvoja käytetään myös siitä syystä, että se säästää muovimateriaalia umpirakenteiseen kalvoon verrattuna. Lisäksi huokoisen muovikalvon pinta voidaan valmistaa tuntumaltaan pehmeäksi ja miellyttäväksi, joka on merkittävä etu useissa sovellutuksissa.

Eräs uusimmista huokoisen muovikalvon sovellutuksista on sähkömekaaninen kalvo, jollainen on esimerkiksi EMFi -kalvona (Electro Mechanical Film) tunnettu tuote. Sähkömekaanisessa kalvossa dynaaminen mekaaninen tai akustinen energia tuottaa sähkövarauksen tai sen muutoksen, tai päinvastoin eli sähköinen energia konvergoituu liikkeeksi, värähtelyksi tai ääneksi. Tällainen kalvo on esitetty muun muassa US-patentissa 4 654 546.

EMFi -kalvo on ohut, tyypillisesti 30 - 100 µm paksu, suljettuja onteloita sisältävä polypropeenikalvo, joka toimii elektreettinä. Elektreetillä tarkoitetaan kappaletta, tässä kalvoa, jonka sähkövaraus on pysyvää ja joka muodostaa pintansa ulkopuolelle sähkökentän, mikäli kappaleen pinta on sähköä johtamaton. Nykyisin kalvon huokosrakenne valmistetaan venyttämällä kaksiakselisesti tätä tarkoitusta varten valmistetusta polypropeenimuovia olevasta aihios-
ta. Aihio käsittää kalvon matriisiosan muodostavan polypropeenin (PP), johon on sekoitettu kalsium-karbonaattipartikkeleita tai muuta vastaavaa mineraalitäyteainetta. Mineraalitäyteaineen partikkelit ydintävät matriisimuoviin murtumiskohtia tai epäjatkuvuuskohtia, joista orientoinnin yhteydessä aiheutuu lukuisia suljettuja huokosia tai onkaloita matriisiosaan. Venyttämisen jälkeen

huokoinen kalvo varataan sähköisesti esimerkiksi tasavirta-koronakäsittelyllä, minkä jälkeen kalvon ainakin toinen pinta metalloidaan.

Sähkömekaanista kalvoa on ainakin esitetty sovellettavaksi muun muassa mikrofoneissa ja kaiuttimissa, ultraääni-ilmaisimissa, vedenalaisissa kuuntelulaitteissa, elektreettisissä ilmansuodattimissa, näppäimistöissä ja käyttökytkimissä, liiketunnistimissa, dynaamisissa äänenvaimen-nussovellutuksissa, itsekiinnittyvissä julisteissa tai muissa vastaavissa, paine-, voima- ja kiihtyvyysantureissa, tuuli- ja sadetunnistimissa, sijainnin tunnistavissa lattiapinnoissa ja muissa vastaavissa.

Tunnettujen kaksiakselisesti venytettyjen huokoisten kalvojen valmistamiseen liittyy se ongelma, että halutunlaisen hienorakenteisen huokosrakenteen valmistaminen on erittäin vaikeaa termisesti stabiileimmilla muoveilla.

Edelleen ongelmana on, että kalvojen valmistusmateriaalina voidaan käyttää vain harvaa muovimateriaalia. Valtaosin käytetään poly-propyleniä (PP).

Vielä tunnettuja huokoisia sähkömekaanisia kalvoja koskee se ongelma, että niiden sähkömekaaninen vakio (d_{33}) alenee huomattavasti ja pysyvästi lämpötilan noustessa riittävän pitkäksi ajaksi, mikä rajoittaa kalvon käyttölämpötilan sovelluksesta riippuen 50 - 60 °C:een.

20 Keksinnön lyhyt selostus

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudenlainen ja parannettu menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja huokoinen muovikalvo, joissa vältetään edellä mainittuja ongelmia.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että lisäaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

Edelleen on keksinnön mukaiselle muovikalvolle tunnusomaista se, että lisäaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

Keksinnön etuna on, että orientoitaessa POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) tai POS (Polyhedral Oligomeric Silicate) -kemikaalia sisältävä materiaaliainio saadaan kalvoon erittäin hienorakenteinen huokosrakenne, mikä muun muassa parantaa kalvon sähkömekaanista vastetta ja herkkyyttä sähkömekaanisissa sovellutuksissa. Huomautettakoon tässä yhteydessä, että POSS ja POS -kemikaaleista käytetään tässä hakemuksessa lyhennettä POS(S). Edelleen etuna on, että valitsemalla POS(S) matriisipolymeerin rakenteeseen sopivasti voidaan huokoisia - erityisesti huokoisia sähkömekaanisia kalvoja ja/tai elektreettikalvoja - valmistaa PP:n lisäksi useista muistakin

polymeereistä. Vielä etuna on, että POS(S) -kemikaaleja sisältävän kalvon sähkömekaaninen vakio (d_{33}) on termisesti stabiilimpi, eli se alenee lämpötilan noustessa olennaisesti hitaammin kuin tunnetuissa kalvoissa, joten sähkömekaanisia POS(S) -kemikaaleja sisältäviä kalvoja voidaan hyödyntää korkeammissa käyttölämpötiloissa kuin vastaavanlaisia tunnettuja kalvoja.

Kuvioiden lyhyt selostus

Keksintöä selitetään tarkemmin oheisissa piirustuksissa, joissa kuvio 1 esittää erästä keksinnön mukaisen muovikalvon poikki-leikkauksen osan SEM -kuvaa,
 10 kuvio 2 esittää kaavamaisesti kuviossa 1 esitetyn muovikalvon sähkömekaanista vakiota vanhennusajan funktiona, ja
 kuvio 3 esittää kaavamaisesti keksinnön erään toisen ja kolmannen sovellutusmuodon mukaisten muovikalvojen sähkömekaanisia vakioita vanhennusajan funktiona, ja
 15 kuvio 4 esittää keksinnön erään neljännen sovellutusmuodon mukaisen muovikalvon poikkileikkauksen osan SEM -kuvaa.

Keksinnön yksityiskohtainen selostus

Kuviossa 1 on esitetty eräs keksinnön mukaisen muovikalvon poikkileikkauksen osan SEM (Scanning Electron Microscope) -kuva. Kuvan suurennos on 750-kertainen. Kalvon paksuus on noin 100 μm . Kalvon poikkileikkauksen täyttävät lukuisat linssimäiset suljetut huokoset, jotka ovat asettuneet kalvon pintojen suuntaisesti.

Kalvo on valmistettu polymeeriä käsittävästä perusmateriaalista, johon on lisätty POS(S) -kemikaalia.

25

POS(S) -kemikaalit

POS(S), jolla siis tässä yhteydessä tarkoitetaan sekä POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) että POS (Polyhedral Oligomeric Silicate) -kemikaaleja, on joukko nanorakenteita, joiden empiirinen kaava on

30



missä R on orgaaninen substituentti, kuten vety-, siloksi- (siloxy) tai syklinen tai lineaarinen alifaattinen tai aromaattinen ryhmä, joka voi lisäksi sisältää reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi alkoholi-, esteri-, amiini-,

35

keto-, olefiini-, eetteri- tai halidiryhmä. POS(S):n perusrakenne käsittää monitahkoisen Si-O -rungon, johon R-ryhmät kiinnittyvät. Tunnetaan homoleptisiä POS(S) -kemikaaleja, jotka sisältävät vain yhdenlaisia R-ryhmiä, sekä heteroleptisiä POS(S) -kemikaaleja, jotka sisältävät keskenään erilaisia R-ryhmiä.

5 POS(S) ovat huoneenlämpötilassa joko kiinteitä tai nestemäisiä. Sekoitettaessa perusmateriaaliin kiinteä POS(S) sulaa tai pysyy kiinteässä olo-
muodossa riippuen sekoitusprosessin parametreista. Keksinnössä voidaan soveltaa esimerkiksi seuraavia POS(S) -kemikaaleja: dodeka-fenyyli-POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai
10 12, okta-sykloheksyyli-POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, oktasyklopentyyli-POSS $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-isobutyli-POSS $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \sim 60 H_2O$, dodeka-trifluoropropyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-trimetyylisiloksi-POSS $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä n
15 $= 8, 10$ tai 12 , fenetyyli-isobutyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$. Huomautettakoon, että tässä esitetyt kemikaalit ovat ainoastaan eräitä esimerkkejä mahdollisista POSS -kemikaaleista. Muitakin POSS -kemikaaleja voidaan toki hyödyntää keksinnön eri sovellutusmuodoissa.

POSS -yhdisteitä on esitelty muun muassa WO-julkaisussa
20 01/072885, jonka etuoikeushakemus on US-60/192,083.

Perusmateriaalit

Perusmateriaali voi olla polypropeenä (PP) tai muuta termoplastista polymeeriä, kopolymeeriä tai polymeeriseosta, jota voidaan venyttää ainakin
25 yksiakselisesti. Esimerkkinä mainittakoon sykliset olefiinikopolymeerit (COC), sykliset olefiinipolymeerit (COP), polymetyylipenteeni (PMP), kuten TPX[®], polyeteenitereftalaatti (PET), polybuteenitereftalaatti (PBT), polyetyleeninaftalaatti (PEN), polyetyleeninaftalaatin ja polyeetteri-imidin seos PEN/PEI.

Sähkömekaanisen huokoisen kalvon ja/tai huokoisen elektreettikal-
30 von perusmateriaaliksi sopii yleisesti ottaen mikä tahansa muovi, jota voidaan venyttää ainakin yksiakselisesti ja edullisesti vähintään kolminkertaiseen pituuteen. Tällöin huokosen rakenteesta saadaan riittävän litteä. Venytyksen yhteydessä voi tapahtua muovimolekyylien orientaatiota. Tällöin huokosen rakenteesta saadaan riittävän litteä. Lisäksi muovin on oltava sähköisesti eriste ja
35 eikä se saa olennaisesti imeä kosteutta itseensä. Muovin läpilyöntilujuuden tulee olla riittävän suuri niin, että huokosissa tapahtuu osittaispurkauksia tasa-

virtavarauksen yhteydessä. Vielä huomoiden kalvon loppukäyttö tulee muovin olla riittävän lämpöstabili.

Perusmateriaali voi luonnollisesti sisältää polymeerin lisäksi alan ammattimiehen hyvin tuntemia lisä- ja apuaineita sekä täyteaineita.

5

Esimerkki 1

Kuviossa 1 esitetty kalvo on valmistettu seuraavasti:

Valmistettiin esiseos sekoittamalla perusmateriaalia Borclean HB300BF ja POS(S) -lisäainetta Hybrid Plastics MS0830 niin, että lisäaineen
10 määrä oli 20 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Hybrid Plastics MS0830 on oktametyyli-POSS ja sen kemiallinen kaava on $C_8H_{24}O_{12}Si_8$. Sekoitus tehtiin Brabender Plasticorder -laitteen sekoitinosalla. Sekoittimen asetustilämpötila oli 190 °C ja kierrosnopeus lisäaineen annostelun aikana 70 min⁻¹, ja annostelun jälkeen 100 min⁻¹. Sekoitusaika oli 15 min. Sekoituksen aikana
15 PP sulii, mutta POS(S) pysyi kiinteässä olomuodossa.

Sekoituksen tulokset saatu seos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa peräkkäin ekstruuderin - Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruuderin – läpi. Ekstruuderin asetustilämpötila oli 200 °C ja kierrosnopeus 200 min⁻¹. Näin saadusta muovikalvon raaka-aineseoksesta valmistettiin levymainen aihio
20 ekstrudoimalla yksiruuviekstruuderilla Brabender Plasticorder. Valmistetun aihion paksuus oli noin 1200 µm.

Aihiota venytettiin kaksiakselisessa venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Käytetty vetosuhte oli sekä MD (machine direction) että TD (transverse direction) -suunnissa 4,8:1 vetonopeudella 15 m/min. Aihion lämpötila oli
25 noin 155 °C. Venytyksen tuloksena kalvoon muodostui yllättäen lukematon määrä linssimäisiä suljettuja huokosia ja saatiin kalvo, jonka poikkileikkausta on esitetty kuviossa 1. Kalvo oli hyvin joustava ja pehmeä.

Kalvon sisäosissa on periaatteessa kaksifaasirakenne: pääasiassa perusmateriaalista muodostunut matriisi ja kaasua sisältäviä huokosia. Huokosten mitat kalvon pinnan suunnassa ovat noin 10 - 100 µm. Huokosissa on
30 POS(S):ia käsittäviä agglomeraatteja, joiden halkaisija on tyypillisesti alle 5 µm. EDS -analyysin (Electron Dispersive Spectroscopy) perusteella myös matriisissa on POS(S):ia. Tämä on kuitenkin dispergoitunut niin pieninä hiukkasiina, ettei POS(S)-partikkeleita voida nähdä kuvassa 1.

Havaittiin myös, että matriisin moduli nousi lisäaineen lisäämisen seurauksena. Tätä voidaan pitää osoituksena POS(S) -kemikaalin dispergoitumisesta matriisiin.

5 Kalvo varattiin tasavirta-koronakäsittelyllä. Tässä käytettiin aluslevyä, joka oli kytketty maapotentiaaliin ja jonka päälle käsiteltävä kalvo kiinnitettiin. Yksi koronapiikkielektrodi oli sovitettu parin cm:n etäisyydelle näytteestä. Kalvo altistettiin 55 kV tasajännitteelle 2 - 5 s ajaksi. Huomautettakoon, että varaus voidaan tehdä laajalla koronajännitealueella, kalvorakenteesta riippuen esimerkiksi 15 - 60 kV, ja erilaisissa kaasuatmosfääreissä ja -paineissa.

10 Koronakäsittelyn jälkeen varatun kalvon pinnoille valmistettiin johtavat elektrodielementit kylmäsputteroimalla Au-kohde-elektrodia käyttämällä.

Kalvon ominaisuudet

15 Kuviossa 2 on esitetty kuviossa 1 esitetyn muovikalvon sähkömekaanista vakiota d_{33} vanhennusajan funktiona. Vaikka alan ammattimiehelle asia onkin selvä, vahvistettakoon vielä että d_{33} tarkoittaa kalvon sähkömekaanista vakiota mitattuna kalvon paksuussuunnassa. Kuviossa kyseinen kalvo on merkitty tunnuksella "Film 1". Reference 1 on tunnetun tekniikan mukainen PP-kalvo, jonka lisäaine on tavanomaista mineraalitäyteainetta. Vanhennuslämpötila oli 60 °C.

20 d_{33} -mittaus tehtiin varausvahvistimen avulla. Kullattu näyte mitattiin kuudesta eri mittauspisteestä, joista ensimmäiset kolme olivat näytteen yläpinnalla ja toiset kolme alapinnalla mutta samoissa kohdissa näytettä kuin ensimmäiset mittauspisteet. Mittauksessa näytteeseen kohdistetun siniaaltomuotoisen dynaamisen voiman taajuus oli 2 Hz ja amplitudi 1,5 N.

25 Kuvioista 2-4 nähdään, että keksinnön mukainen kalvo säilyttää varausastonsa aivan olennaisesti paremmin kuin tavanomainen kalvo. Keksinnön mukaista kalvoa voidaan näin ollen käyttää olennaisesti korkeammissa lämpötiloissa, mikä laajentaa huomattavasti kalvon mahdollisten sovellutuksien määrää.

30 Kuviossa 3 on esitetty kaavamaisesti keksinnön erään toisen ja kolmannen sovellutusmuodon mukaisen muovikalvon sähkömekaaninen vakio d_{33} vanhennusajan funktiona. Kyseiset kalvot on merkitty tunnuksella "Film 2" ja "Film 3". Kalvojen perusmateriaali on muodostettu kahdesta komponentista: Topas 6015 ja Topas 8007. Kumpikin kyseisistä materiaaleista kuuluu syklisiin olefiinikopolymeereihin (COC). Film 2 on valmistettu seuraavassa esitetyn esi-

merkin 2 mukaisesti ja Film 3 vastaavasti esimerkin 3 mukaisesti. Vertailukalvo, Reference 3, on esimerkin 3 mukainen kalvo, jossa lisäaine ei ole POS(S) -kemikaalia vaan tavanomaista mineraalitäyteainetta.

5 Esimerkki 2

Film 2 valmistettiin seuraavasti:

Topas 6015:een sekoitettiin 15 painoprosenttia lisäainetta Hybrid Plastics MS0830 laskettuna polymeerin painosta. Sekoitus tapahtui Brabender Plasticorder -sekoittimessa, jonka asetustemperatura oli 260 °C ja pyörimisnopeus oli lisäaineen annosteluvaiheessa 70 min⁻¹ ja tämän jälkeen 120 min⁻¹.

Esiseos kompaundoitiin ajamalla se kahdesti Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruuderin läpi lisäämällä samalla esiseokseen Topas 8007 -muovimateriaalia niin, että kompaundoinnin tuloksena saadussa kalvon raaka-aineseoksessa oli Topas 6015/Topas 8007 -suhde 80/20 ja lisäaineen osuus noin 9 painoprosenttia muovimateriaalin painosta laskettuna.

Ekstruuderin asetustemperatura oli ruuvien alkupäässä 270 °C ja ruuvien loppupäässä 250 °C ja kierrosnopeus 200 min⁻¹.

Kompaundoinnin tuloksena saatu kalvon raaka-aineseos ekstrudoitiiin levymäiseksi ahioksi Brabender Plasticorder -ekstruuderilla. Aihion paksuus oli noin 740 µm.

Ahiota venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetosuhde oli 3 sekä MD että TD -suunnassa. Aihion lämpötila oli noin 169 °C ja vetonopeus 0,5 m/min.

Venytyksen jälkeen kalvo paisutettiin käyttämällä kaasudif-fuusio-menetelmää. Paisutuksen kyllästysvaihe oli 95 min pituinen, lämpötila 50 °C ja paine 60 bar. Kyllästysvaihetta seurannut laajenemisvaihe normaalipaineessa kesti 0,5 min ja lämpötila oli 140 °C. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 88 µm ja paisutuksen jälkeen noin 99 µm.

Esimerkissä 2 valmistetun kalvon rakenne oli samantapainen kuin kuviossa 1 esitetyssä kalvossa.

Kalvo varattiin koronakäsittelyllä ja metalloitiin molemmiin puolin esimerkin 1 yhteydessä kuvatulla tavalla. Samoin sähkömekaaninen vakio mitattiin jo aiemmin kuvatulla tavalla.

Kuten kuviosta 3 nähdään, on keksinnön mukaisen kalvon Film 2 sähkömekaaninen vakio d_{33} olennaisesti korkeampi kuin vertailtavana olleessa tavanomaisessa kalvossa.

Esimerkki 3

Film 3 valmistettiin seuraavasti:

Perusmateriaali on muodostettu Topas 6015 ja Topas 8007 -materiaalien seoksesta mutta nyt niin, että kyseisten komponenttien suhde seoksessa on 90/10 painoprosenttia.

Esiseos valmistettiin samalla tavalla ja samoilla välineillä ja sekoitusparametreillä kuin esimerkissä 2 lukuunottamatta sekoitusaikaa, joka oli 12 min.

Esiseos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa ekstruuderin läpi, jonka ekstruuderin asetuslämpötila oli ruuvien alkupäässä 270 °C ja loppupäässä 250 °C ja kierrosnopeus 200 min⁻¹. Samalla esiseokseen lisättiin Topas 8007 -materiaalia. Kompaundoinnin tuloksena saadussa kalvon raaka-aineseoksessa oli Topas 6015/Topas 8007 -suhde 90/10 ja lisäaineen osuus 10 painoprosenttia muovimateriaalin painosta laskettuna.

Kompaundoinnissa valmistettu kalvon raaka-aineseos ekstrudoitiin levymäiseksi ahioksi Brabender Plasticorder -ekstruuderilla. Aihion paksuus oli noin 780 µm.

Ahiota venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetonopeutena oli 0,5 m/min ja vetosuhde 3,1:1 sekä MD että TD -suunnissa. Aihion lämpötila oli 164 °C.

Kaksiakselisesti venytetty kalvo paisutettiin. Kyllästysvaiheen paine oli 40 bar, kyllästysaika 60 min ja kyllästyslämpötila 60 °C. Laajenemisvaiheen lämpötila oli normaalipaineessa 145 °C ja kesto 0,5 min. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 78 µm ja paisutuksen jälkeen noin 86 µm.

Kalvo varattiin koronakäsittelyllä ja pinnoitettiin elektrodimateriaalilla esimerkin 1 yhteydessä kuvatulla tavalla. Samoin sähkömekaaninen vakio mitattiin jo aiemmin kuvatulla tavalla.

Kuten kuviosta 3 käy ilmi, laskee esimerkissä 3 valmistetun kalvon sähkömekaaninen vakio d_{33} erittäin hitaasti verrattuna vastaavaan kalvoon, jossa lisäaine ei ole POS(S) -kemikaalia vaan tavanomaista mineraalitäyteainetta.

Esimerkki 4

Kuviossa 4 on esitetty keksinnön erään neljännen sovellutusmuodon mukaisen muovikalvon poikkileikkauksen osan SEM -kuva.

Kuviossa 4 esitetty kalvo on valmistettu seuraavasti:

Valmistettiin esiseos sekoittamalla perusmateriaalia Topas 6015, joka on COC -polymeeria, ja POS(S) -lisäainetta Hybrid Plastics MS0825 niin, että lisäaineen määrä oli 15 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Sekoitusta tehtiin Brabender Plasticorder -laitteen sekoitinosalla. Sekoitimen asetuslämpötila oli 250 °C ja kierrosnopeus koko sekoituksen aikana 70 min⁻¹. Sekoitusaika oli 12 min. Sekoituksen aikana sekä perusmateriaali että POS(S) -lisäaine sulivat. MS0825 on polymorfinen materiaali, jonka sulamispisteet ovat 55 ° ja 269 °.

Sekoituksen tuloksena saatu seos kompaundoitiin ajamalla se kaksi kertaa peräkkäin ekstruuderin - Berstorff ZE 25 x 48 D -kaksiruuviekstruuderin läpi ja lisäämällä samalla seokseen Topas 8007 -perusmateriaalia, joka on COC -polymeeria. Ekstruuderin asetuslämpötila oli 275 °C ruuvien alkupäässä ja 270 °C ruuvien loppupäässä. Ruuvien kierrosnopeus oli 200 min⁻¹.

Kompaundoinnin tuloksena saatiin raaka-aineseos, jossa suhde Topas 6015/8007 oli 90/10 ja lisäaineen osuus 10 painoprosenttia muovimateriaalin painosta mitattuna. Tästä raaka-aineseoksesta valmistettiin muovikalvo ekstrudoimalla yksiruuviekstruuderilla Brabender Plasticorder.

Muovikalvo rouhittiin ja ekstrudoitiin uudestaan levymäiseksi aihiksi, jonka paksuus oli noin 610 µm. Aihiota venytettiin kaksiakselisesti venytyslaitteessa Lab Stretcher Karo IV. Vetosuhteena oli 3,3 sekä MD (machine direction) että TD (transverse direction) -suunnissa. Vetonopeus oli 1 m/min ja aihion lämpötila noin 162 °C. Kalvoon muodostui erittäin hieno huokosrakenne.

Venytyksen jälkeen kalvo paisutettiin kaasudiffuusiomenetelmällä. Paisutuksen kyllästysvaihe kesti 51 min ja sen lämpötila oli 60 °C ja paine 20 bar. Kyllästysvaihetta seurannut laajenemisvaihe normaalipaineessa kesti 0,5 min lämpötilan ollessa 150 °C. Kalvon paksuus ennen paisutusta oli noin 59 µm ja paisutuksen jälkeen noin 102 µm.

Paisutuksen tuloksena saatiin kalvo, jonka poikkileikkausta on esitetty kuviossa 4. Havaitaan, että kalvossa on erittäin huokoinen rakenne. Koska POS(S) suli kompaundoinnissa, huokosten ydintäjinä on saattanut toimia sulasta kiteytyneet POS(S) -agglomeraatit, joiden kokoluokka on kymmeniä nanometrejä.

Vielä on kuitenkin selvittämättä mekanismi, jolla POS(S) toimii huokosia synnyttävänä kavitointiaineena. Eräs mahdollisuus on, että noin 1 - 2 µm kokoluokkaa olevat POS(S) -agglomeraatit toimivat huokosten ydintäjinä. Tätä

pienemmät, läpimitaltaan ehkä joitakin kymmeniä nanometrejä olevat liuenneet POS(S) -agglomeraatit tai yksittäiset POS(S) -molekyylit lisäävät matriisin stabiiliutta. Eräs toinen mahdollisuus on, että mainitut liuenneet agglomeraatit tai yksittäiset molekyylit ydintävät huokokset. Tällöin SEM -kuvin huokosissa näkyvät suuremmat POS(S) -agglomeraatit olisivat huokosten syntymisen kannalta vailla olennaista merkitystä. Samoin on selvittämättä miksi keksinnön mukaisen huokoisen kalvon sähkömekaaniset ominaisuudet ovat lämpöstabiileja. Syy saattaa olla kalvon erittäin huokoinen rakenne. Mutta, kuten sanottu, mekanismit eivät ole vielä selvillä.

10

Esimerkki 5

Valmistettiin seos sekoittamalla perusmateriaalia Topas 6015, joka on COC -polymeeria, ja POS(S) -lisäainetta Hybrid Plastics MS0830 niin, että lisäaineen määrä oli 10 painoprosenttia perusmateriaalin painosta. Sekoitus

15 kuten myös aihion valmistaminen, aihion venyttäminen ja paisutus suoritettiin jo edellä esitettyjen periaatteiden mukaisesti.

Seoksesta saatiin valmistettua huokoinen kalvo.

Piirustukset ja niihin liittyvä selitys on tarkoitettu vain havainnollistamaan keksinnön ajatusta. Yksityiskohdiltaan keksintö voi vaihdella patenttivaatimusten puitteissa. Niinpä kalvon paksuus riippuu sovellutuksesta: sähkömekaanisissa ja/tai elektreettisovelluksissa kalvon maksimipaksuuden määrää kalvon varauksessa käytettävät välineet. Tyypillisesti sähkömekaanisen kalvon paksuus on alle 200 µm, edullisesti 5 - 150 µm, vieläkin edullisemmin 20 - 120

25 µm, erittäin edullisesti 30 - 70 µm. Sähkömekaanisissa ja/tai elektreettisovelluksissa kalvon paksuuden käytännöllinen yläraja on 2 - 3 mm, minkä sanelee kalvon varaamisessa käytettävä sähkövarausmenetelmä. Muissa kuin sähkömekaanisissa sovelluksissa kalvon paksuus voi olla olennaisesti suurempi. Kyseisissä sovelluksissa kalvon paksuuden ylärajan sanelee kalvon valmistus-

30 laitteistojen mitoitus ja kapasiteetti. Keksinnön mukaisia kalvoja voidaan luonnollisesti liittää toisiinsa päällekkäin, jolloin päästään suurempiin tuotepaksuuksiin. Liittäminen voidaan toteuttaa esimerkiksi liimaamalla tai muulla vastaavalla sinänsä tunnetulla tavalla.

Keksinnön mukaisesti voidaan yhtäältä valmistaa sähkömekaanisia

35 kalvon sovellutusmuotoja, joissa sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon paksuuden muutokseen sähkökentässä, tai toisaalta sellaisia sähkö-

mekaanisia kalvon sovellutusmuotoja, joissa sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon sijainnin vaihteluun sähkökentässä. Nämä ovat alan ammattimiehelle sinänsä tunnettuja periaatteita, joten niitä ei esitellä tässä yhteydessä sen tarkemmin.

- 5 Kalvon yhdelle tai molemmille pinnoille sovitettavat johtimet tai elektrodit voidaan valmistaa esimerkiksi tyhjöhöyrystämällä, sputteroimalla, painamalla, laminoimalla tai muulla vastaavalla sinänsä tunnetulla menetelmällä.

- 10 POS(S) voi sisältää yhden tai useamman reaktiivisen ryhmän, joka sitoutuu polymeeriketjuun, joko suoraan ketjun polymeerirunkoon tai polymeerirungon sivuryhmäksi.

- POS(S) voidaan sekoittaa perusmateriaaliin kantoaineen mukana. Kantoaine voi olla esimerkiksi täyteainetta, kuten silikaa, jonka partikkelien pintaan POS(S) on sitoutunut. Sitoutuminen kantoaineeseen voidaan toteuttaa
15 esimerkiksi POS(S) -kemikaalin sopivan reaktiivisen ryhmän kautta.

POS(S) -kemikaalin määrä laskettuna perusmateriaalin painosta voi olla 0,1 - 50 painoprosenttia, edullisesti 10 - 20 painoprosenttia.

Aihio voidaan valmistaa paitsi ekstrudoimalla niin myös ruiskuvalamalla tai muulla muottimenetelmällä sekä liuostilasta.

- 20 Kaksiakselisessa vedossa käytettävä vetosuhte on edullisesti noin 2:1 - 8:1 riippuen vedettävästä aihioista ja erityisesti vedettävästä materiaalista. Vetosuhte voi olla myös erisuuri MD ja TD -suunnissa.

Sähkömekaaninen kalvo voidaan varata millä tahansa menetelmällä, joka tuottaa kalvon yli riittävän voimakkaan sähkökentän.

- 25 Kuten jo esimerkeissä on esitetty, kalvo voidaan haluttaessa paisuttaa. Paisutusaine on edullisesti 20 - 60 bar.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi, jossa menetelmässä:

valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisäainetta, venytettävissä oleva aihio, venytetään aihiota niin että muodostuu kalvo, joka käsittää huokosia, t u n n e t t u siitä, että lisäaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että venytetään aihiota kaksiakselisesti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että venytetään aihiota vetosuhdealueella 2:1 - 8:1.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että POS(S) on huoneenlämpötilassa kiinteässä olomuodossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan POS(S) perusmateriaaliin kyseisen POS(S):n sulamislämpötilaa alemmassa lämpötilassa.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan POS(S) perusmateriaaliin kyseisen POS(S):n sulamislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että POS(S) on huoneenlämpötilassa nestemäisessä olomuodossa.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että POS(S) käsittää yhtä tai useampaa seuraavista kemikaaleista: dodeka-fenyyli-POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , okta-sykloheksyyli-POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, oktasyklopentyyli-POSS $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-isobutyli-POSS $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \sim 60 H_2O$, dodeka-trifluoropropyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-trimetylisiloksi-POSS $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , fenetyli-isobutyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että perusmateriaali käsittää yhtä tai useampaa seuraavista polymeeristä: polypropeenit, sykliset olefiinikopolymeerit, sykliset olefiinipolymeerit, polymetyylipenteeni, polyeteenitereftalaatti, polybuteenitereftalaatti, polyetyleeninaftalaatti, polyeetteri-imidi.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoisen muovikalvon paksuus on 5 - 200 μm .

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että POS(S) määrä on 0,1 - 50 paino-% laskettuna perusmateriaalin painosta.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paisutetaan kalvon sisältämiä huokosia kaasulla.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että varataan huokoinen kalvo kohdistamalla sen yli sähkökenttä.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan huokoisen kalvon ainakin yhdelle puolelle sähköä johtava elementti.

15. Huokoinen muovikalvo, joka on valmistettu polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja tähän sekoitettua lisäainetta käsittävästä raaka-aineseoksesta, ja jonka muovikalvon rakenteeseen on järjestetty lukuisia huokosia, t u n n e t t u siitä, että lisäaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen muovikalvo, t u n n e t t u siitä, että huokokset on valmistettu venyttämällä raaka-aineseoksesta valmistettua aihiota.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen muovikalvo, t u n n e t t u siitä, että huokokset on valmistettu venyttämällä aihiota kaksiakselisesti.

18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen muovikalvo, t u n n e t t u siitä, että venyttämisen vetosuhte on vetosuhtealueella 2:1 - 8:1.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 18 mukainen muovikalvo, t u n n e t t u siitä, että huokokset ovat suljettuja huokosia.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 18 mukainen muovikalvo, t u n n e t t u siitä, että POS(S) käsittää yhtä tai useampaa seuraavista kemikaaleista: dodeka-fenyyli-POSS $\text{C}_{17}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{Si}_{12}$, iso-oktyyli-POSS $[\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2]_n\text{T}_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , okta-sykloheksyyli-POSS $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{Si}_8$, oktasyklopentyyli-POSS $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_8$, okta-isobutyli-POSS

$C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, okta-metyyli-POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, okta-fenyyli-POSS
 $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, okta-TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \cdot \sim 60 H_2O$, dodeka-
 trifluoropropyli-POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, okta-trimetylisiloksi-POSS
 $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, fenetyyli-POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, missä $n = 8, 10$ tai 12 , fenetyy-
 5 li-isobutyli-POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 20 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että perusmateriaali käsittää yhtä tai useampaa seuraavista polymeeristä: polypropeenit, sykliset olefiinikopolymeerit, sykliset olefiinipolymeerit, polymetyylipenteeni, polyeteenitereftalaatti, polybuteenitereftalaatti, polyetyleeninaftalaatti, polyeetteri-imidi.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 21 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sen ainakin toinen pinta on päällystetty ainakin osittain sähköä johtavalla pinnoitteella.

23. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 23 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että muovikalvo on sähköisesti varattu.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että se on sähkömekaaninen kalvo ja/tai elektreettikalvo.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sähkömekaaninen energian muutos on sovitettu tapahtuvaksi kalvon paksuusmuutoksen kautta.

26. Patenttivaatimuksen 24 mukainen muovikalvo, tunnettu siitä, että sähkömekaaninen energian muutos perustuu kalvon sijainnin vaihteluun sähkökentässä.

(57) Tiivistelmä

Menetelmä huokoisen muovikalvon valmistamiseksi ja huokoinen muovikalvo. Muovikalvo valmistetaan raaka-aineseoksesta, joka käsittää polymeeriä sisältävää perusmateriaalia ja lisäainetta. Huokoset muodostetaan kalvoon kalvoaihiota venyttämällä. Lisäaine käsittää POS(S) -kemikaalia.

(Kuvio 1)

1/4

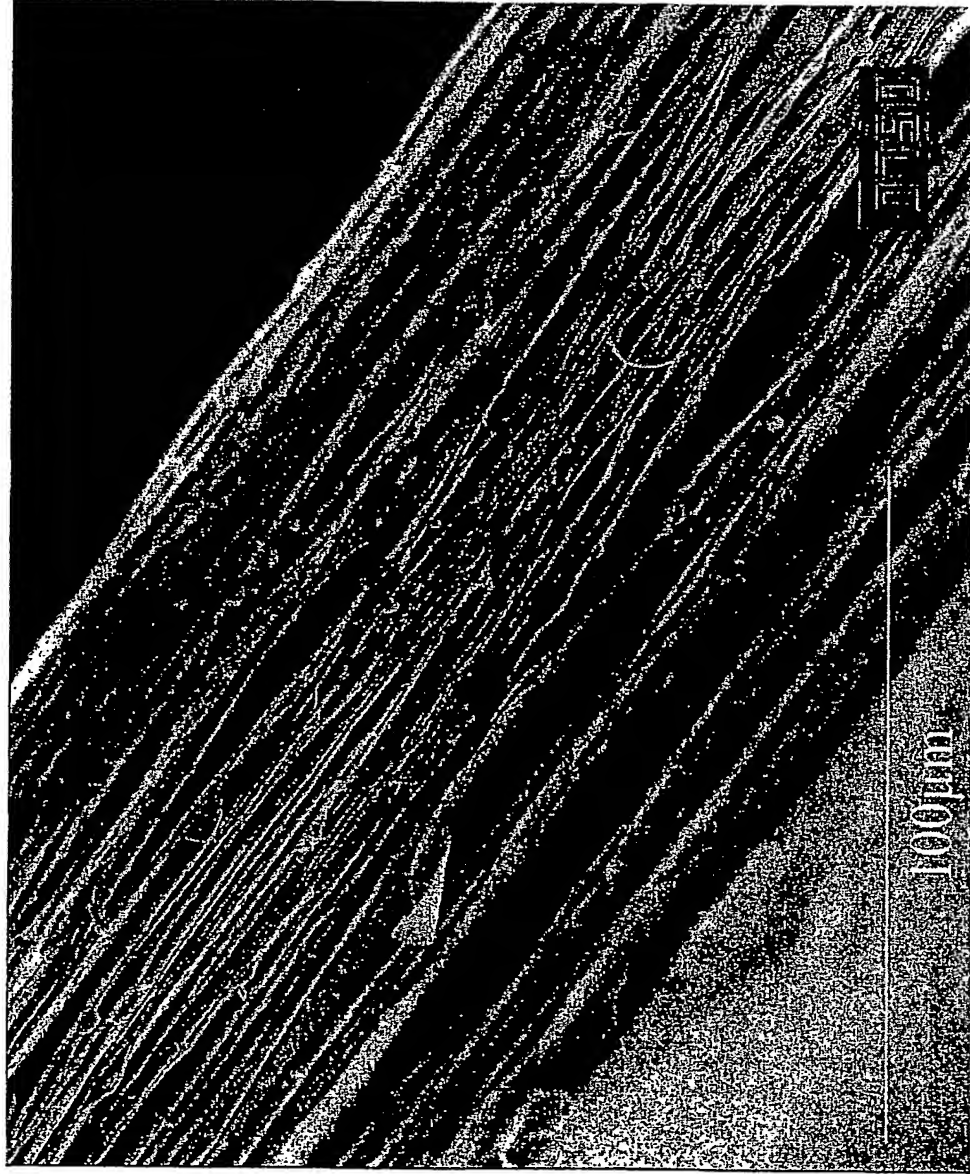


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

L 4

1

2/4

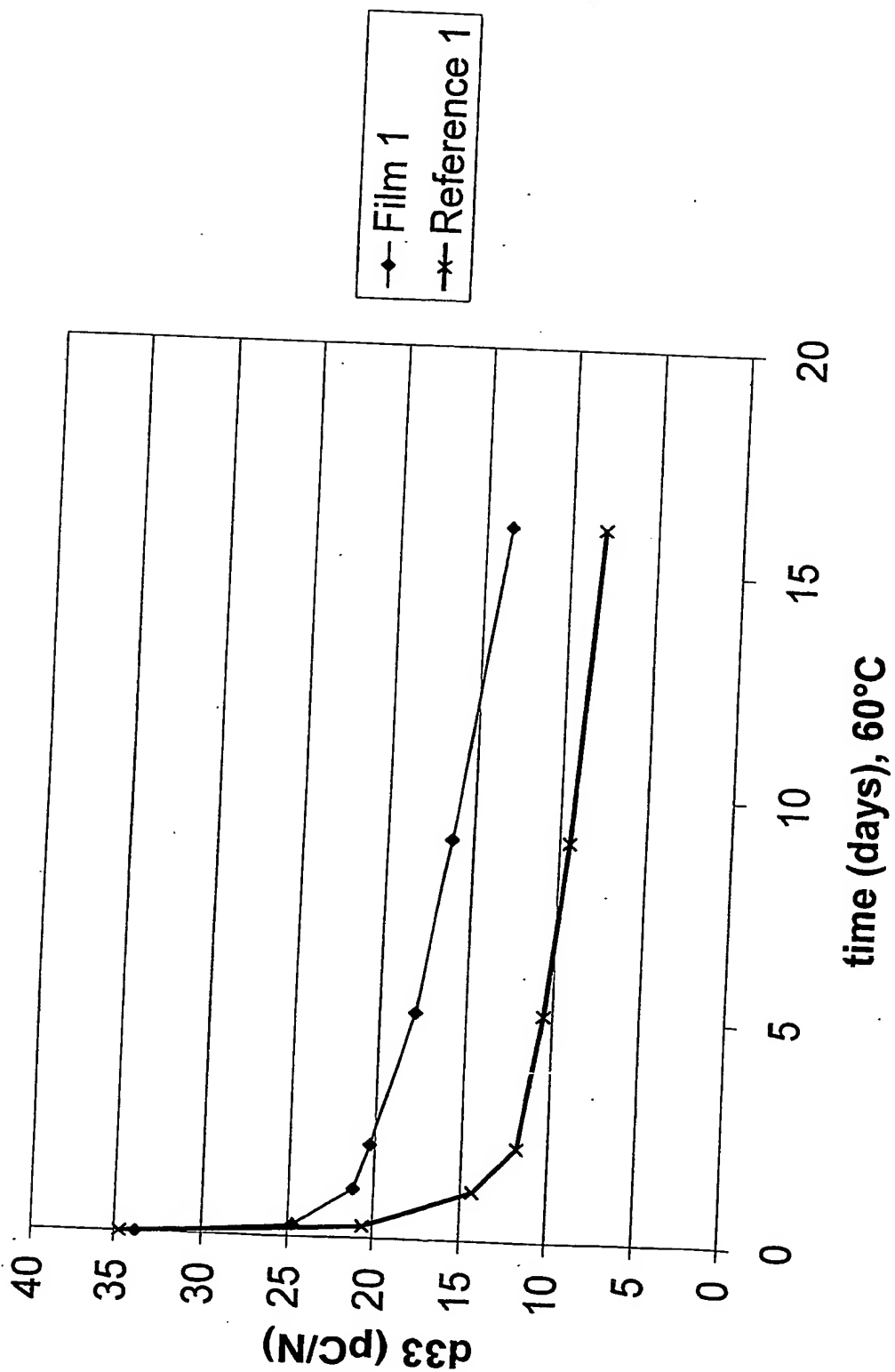


Fig. 2

3/4

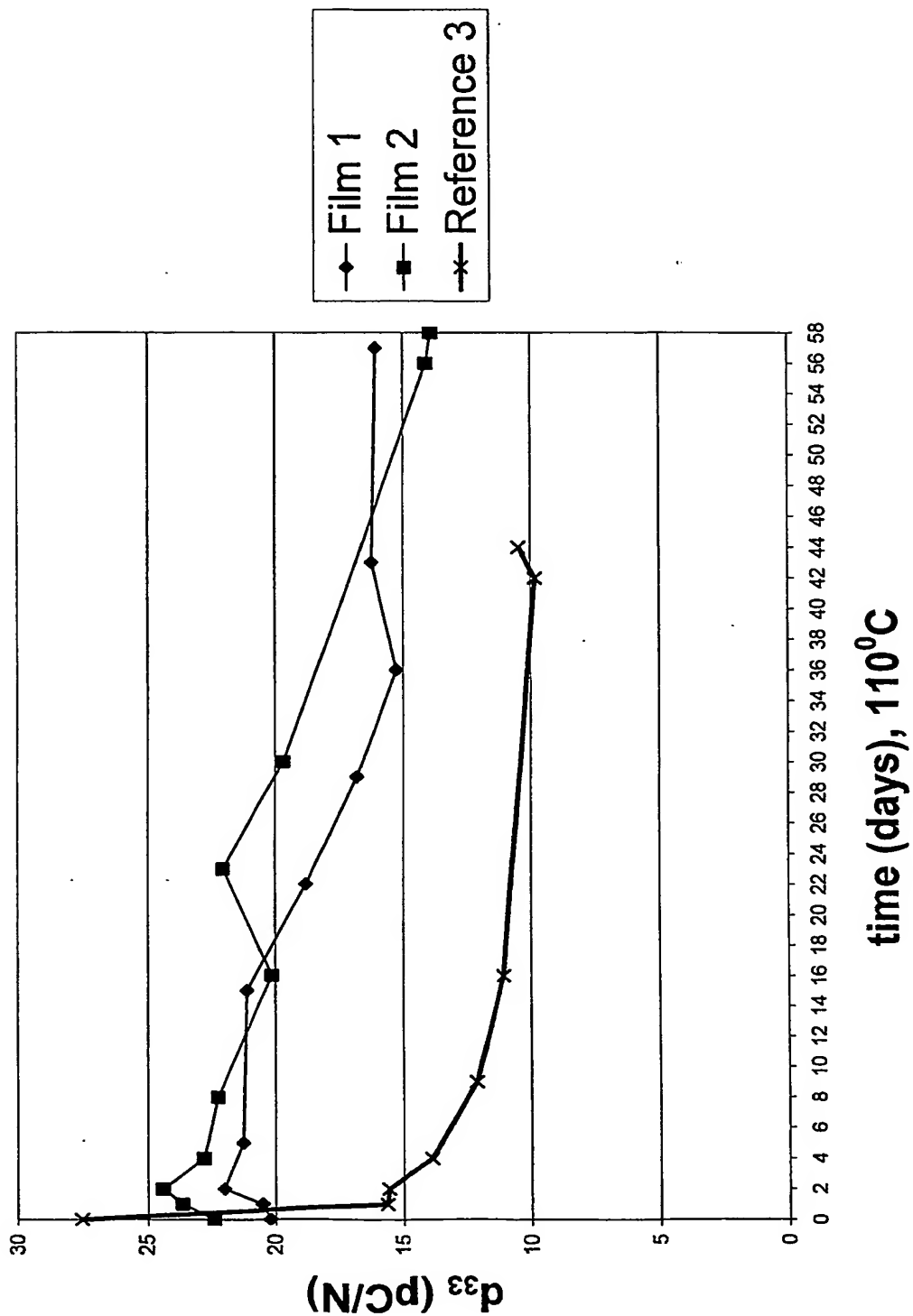


Fig. 3

4/4

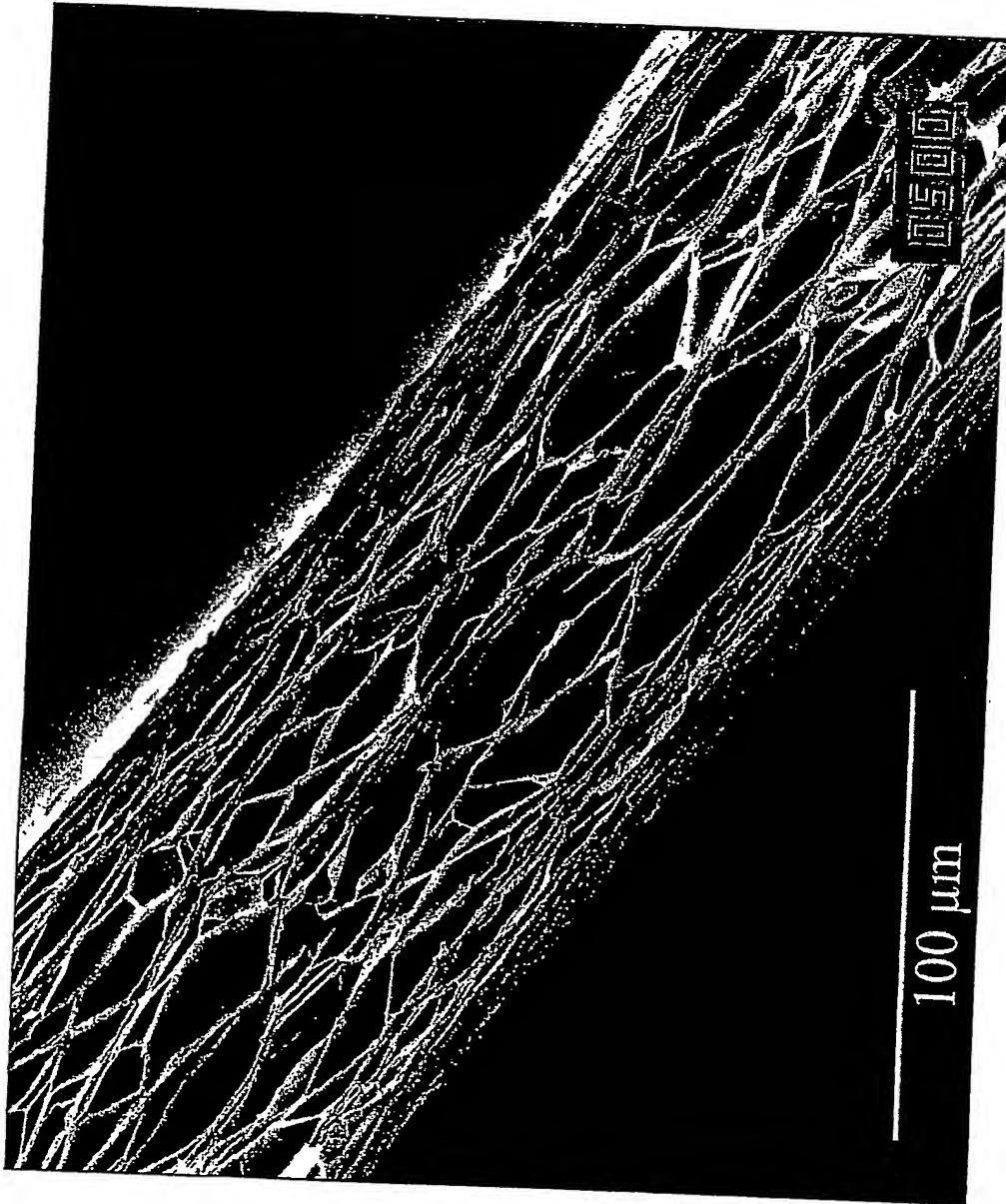


Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY

Ly

4

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000652

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20031607
Filing date: 06 November 2003 (06.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 28 December 2004 (28.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse